Ueber

p-Chloranilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königlichen Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Maximilian Werth

aus

Hannover.

Minden i. W.
Gedruckt bei J. C. C. Bruns.
1890.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, für die gütige Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit angedeihen liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Erlangen, S.-S. 1890.

Maximilian Werth.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0071

Soweit sich die von mir angestellten Ermittelungen über das erste Auftreten des p-Chloranilins in der chemischen Literatur erstrecken, war es A. W. v. Hofmann, dem wir neben der eingehenderen Forschung über das Anilin die ersten Nachrichten über das Chlorsubstitutionsprodukt dieses Körpers verdanken. Im Jahre 1845 teilte A. W. v. Hofmann mit, dass es ihm gelungen sei, aus dem Chlorisatin einen Körper zu erhalten, welcher unzweifelhaft mit dem Chloranilin, wie dieses von ihm näher nachgewiesen, identisch ist. A. W. v. Hofmann erhielt das Chloranilin, indem er Chlorisatin mit Kali der Destillation unterwarf. Aus den weiteren Angaben, welche A. W. v. Hofmann in Bezug auf diesen Körper veröffentlicht hat, geht deutlich hervor, dass er die para-Verbindung des Chloranilins erhalten hatte.

Den Schmelzpunkt des von ihm aufgefundenen Körpers giebt er bei 64—65° liegend an. In neuerer Zeit kommt jedoch sublimiertes Chloranilin als ein reineres Präparat in den Handel, dessen Schmelz-

punkt um einige Grade höher liegt und zwar bei 71—72°.

Auch in nachstehender Arbeit wurde das durch Sublimation reinerhaltene Chloranilin angewendet.

Erst 15 Jahre später, nachdem die Arbeiten von A. W. v. Hofmann erschienen waren, gelang es Mills[1]) das p-Chloranilin in der Weise zu erhalten, dass er auf Acetylphenylamid freies Chlor einwirken liess. Das nach dieser Methode zunächst erhaltene Acetylmonochlorphenylamid wurde durch Umkrystallisation aus heissem Wasser in fast reinem Zustande erhalten, und aus diesem konnte er sodann durch Destillation mittelst Kali das p-Chloranilin abscheiden.

Aus einem im Jahre 1872 veröffentlichten Berichte von Heumann[2]) geht hervor, dass derselbe bei seinen Arbeiten über chlorirte Azoderivate des Benzols gleichfalls p-Chloranilin erhielt, indem er festes Chlornitrobenzol auf alkoholische Kalilösung in der Wärme einwirken liess. Dies so erhaltene Gemisch unterwarf er der Destillation, wobei die Reaktion äusserst heftig von statten ging, und sich in der Vorlage geringe Mengen Chloranilin in Form weissgelber Öltropfen ansammelten. Eine nähere Untersuchung ergab, dass dieses Produkt nichts anderes als p-Chloranilin war, welches durch Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Natronlauge und Schütteln

[1]) J. 1860, 348—349.

[2]) B. 5. 914.

mit Aether rein und in Krystallen von octaedrischer Form erhalten wurde.

Betreffs des Schmelzpunktes stimmen die Angaben von A. W. v. Hofmann und Heumann überein. Gleichzeitig dürfte es indessen angebracht erscheinen, darauf hinzuweisen, dass sehr eingehende Untersuchungen betreffs des Schmelzpunktes des p-Chloranilins von Mills[1]) angestellt wurden.

Derselbe führte die Bestimmung des Schmelzpunktes in einem besonders construierten Schmelzpunktapparat aus und stellte an der Hand zahlreicher mit dem p-Chloranilin vorgenommenen Untersuchungen fest, dass der Schmelzpunkt dieses Körpers bei 69,69° liegt.

In rationeller Weise wurde schliesslich nach jetzt allgemein gebräuchlicher Methode die Base durch Reduktion des betreffenden Chlornitrobenzols mittelst nascirenden Wasserstoffs aus saurer Quelle (Zinn und Salzsäure) von Sokoloff[2]) im Jahre 1870 dargestellt.

Die Reaktionsprodukte des p-Chloranilins sind bislang wenig studiert worden.

Beilstein und Kurbatow[3]) haben verschiedene Diazoverbindungen dargestellt, während einige Jahre früher die Einwirkung von Schwefelkohlen-

---

[1]) Annalen 176. 355.

[2]) B. 3. 201.

[3]) B. 7. 1396 f. b., 1761. b. B. 9. 633.

stoff auf p-Chloranilin in alkoholischer Lösung näher von Losanitsch[1]) studiert wurde.

P. Meyer[2]) hat eingehendere Untersuchungen über die Umwandlung sowohl der o-, m-, als auch p-Verbindungen des Chloranilins in Harnstoff und Senföle angestellt.

Von den Condensationsprodukten des p-Chloranilins, deren Darstellung ich mir speciell habe angelegen sein lassen, ist bislang nur das Verhalten von Phtalsäureanhydrid auf p-Chloranilin von Gabriel[3]) näher untersucht worden.

---

[1]) B. 5. 156a; 7. 1489.

[2]) B. 13. 13a.

[3]) B. 11. 2260.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Aldehyden.

Ganz allgemein wirkt die Körperklasse der Aldehyde, zumal diejenige der aromatischen Reihe, welche sich erfahrungsgemäss als ausserordentlich gut zu Condensationen geeignet erwiesen hat, in nachstehender Weise auf das p-Chloranilin ein;

$$R.\,CHO + H_2N.\,R = H_2O + R.\,CH = N.\,R.$$

Bei den Aldehyden der Fettreihe ist die Einwirkung nicht immer eine gleich günstige, ja sogar wie die Erfahrung gelehrt hat, sind dieselben unter Umständen überhaupt nicht condensationsfähig. Diese schon anderweitig beobachtete Erscheinung hat sich auch bei der Condensation mit p-Chloranilin bestätigt. Dessen ungeachtet war ich bestrebt, Condensationsprodukte mit fetten Aldehyden darzustellen. So habe ich mich speciell mit der Einwirkung von Oenanthol und Furfurol auf das p-Chloranilin beschäftigt. Die Resultate entsprachen jedoch nicht meinen

gehegten Erwartungen, sondern fielen in negativem Sinne aus, so dass ich von weiteren Versuchen, Condensationsprodukte mit fetten Aldehyden zu erhalten, Abstand genommen habe. Als Beleg für diese Thatsachen möge mir gestattet sein, in Kürze über die Misserfolge zu referieren.

Was zunächst die Einwirkung von Oenanthol auf das p-Chloranilin betrifft, versuchte ich die Condensation in der Weise vorzunehmen, dass ich gleiche Moleküle der angeführten Substanzen auf einander, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Wasserbadwärme einwirken liess. Durch Behandlung der Mischung mit den bekannteren Lösungsmitteln als Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol etc. gelang es mir indessen nicht, das gewünschte Condensationsprodukt krystallisiert zu erhalten. Bei einem zweiten Versuch verfuhr ich dermassen, dass ich berechnete Mengen unter direktem Zusatz von Alcohol mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, saures schwefelsaures Kali) auf dem Wasserbade anfänglich kürzere, dann längere Zeit erhitzte. Nach dem Erkalten und längerem Stehenlassen hatte sich auf der Oberfläche eine trübe Schicht angesammelt, die indessen keine Spuren von Krystallisation zeigte und beim Erwärmen wieder verschwand.

Ebenso führte anhaltendes Stehen über Schwefelsäure zu keinem Resultat.

Auch eine vorgenommene Destillation im Vacuum hatte nicht den gewünschten Erfolg. — Es blieb bei

all diesen Verfahren stets nur eine schmierige, mehr oder weniger gefärbte Substanz zurück, von teils öliger, teils harziger Beschaffenheit.

Nicht besser erging es mir mit dem Furfurol. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise ausgeführt wie beim Oenanthol des Näheren angegeben ist. Auch hier resultierte eine gefärbte syrupartige Masse.

Benzyliden-p-Chloranilin.

Bringt man gleiche Molekule p-Chloranilin und Benzaldehyd in einem Kolben zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter deutlicher Wärmeentwickelung Einwirkung statt. Zur völligen Beendigung der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade, wobei das Gemisch flüssig wird unter Abspaltung kleiner Wassertropfen, die an den Wandungen des Gefässes adhärieren.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form einer weissen Krystallmasse ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird.

Das so erhaltene Benzyliden-p-Chloranilin krystallisiert in tafelförmigen Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 65°.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, sowie in Chloroform.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1981 gr. Substanz gaben 0,5285 gr. CO_2 und

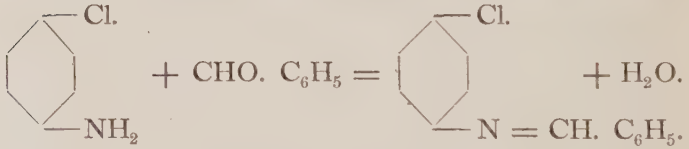
0,0883 gr. H_2O, entsprechend 72,74 % C und 4,94 % H.

0,2234 gr. Substanz gaben 13 ccm. N. bei einem Druck von 739 mm. und einer Temperatur von 16°, entsprechend 6,57 % N.

0,3021 gr. Substanz gaben 0,1935 gr. Ag Cl = 0,0507 Cl = 16,78 % Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NCl$:	Gefunden:
72,34 % C.	72,74 % C.
6,49 % N.	6,57 % N.
16,48 % Cl.	16,78 % Cl.
4,68 % H.	4,94 % H.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



p-Nitrobenzyliden-p-Chloranilin.

Berechnete Mengen p-Nitrobenzaldehyd und p-Chloranilin wurden im gepulverten Zustande gemischt, wobei Reaktion eintrat, indem die Masse flüssig wurde, und die ursprünglich weisse Farbe in gelb überging. Auf dem Wasserbade wurde hinlänglich erwärmt, und es erstarrte beim Erkalten das Gemenge zu einem Krystallbrei von gelbbrauner Farbe.

Das erhaltene Produkt wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, wobei sich herausstellte, dass das p-Nitrobenzyliden-p-Chloranilin am

besten aus Alkohol krystallisierte. Es resultierte der Körper in sehr schönen gelben, glänzenden Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform lösen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 138°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

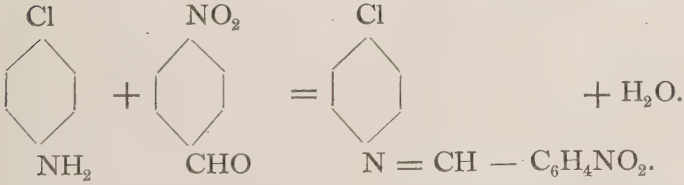
0,2300 Substanz gaben 0,5066 CO_2 und 0,0745 gr. H_2O, entsprechend 60,04 % C und 3,60 % H.

0,1506 Substanz gaben 15,5 ccm. N. bei 736 mm. Druck und einer Temperatur von 18°, entspricht 10,84 % N.

0,1057 gr. Substanz gaben 0,1903 Ag Cl. = 0,0261 gr. Cl. = 13,71 % Cl.

Berechnet für $C_{13}H_9N_2O_2Cl$:	Gefunden:
59,88 % C.	60,04 % C.
3,45 % H.	3,60 % H.
10,75 % N.	10,84 % N.
13,63 % Cl.	13,71 % Cl.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



In gleicher Weise wie p-Nitrobenzaldehyd lässt sich auch die ortho-Verbindung des Nitrobenzaldehyd mit p-Chloranilin condensieren. Beide Körper wirken fein zerrieben und mit einander gemischt sofort ein, indem die Masse flüssig wird und bräun-

liche Färbung annimmt. Eine zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt das Reaktionsprodukt alsdann eine citronengelbe Färbung an. Beim Erkalten erstarrt das o-Nitrobenzyliden-p-Chloranilin zu einer gelben Krystallmasse, die aus Alkohol unkrystallssiert schön ausgebildete gelbe Nadeln lieferte. Der Körper hat die Eigenschaft, sich an der Luft schnell zu oxydieren, und ist es daher erforderlich, das Trocknen der Krystalle schnell im Vacuum vorzunehmen.

Das o-Nitrobenzyliden-p-Chloranilin löst sich leicht in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1258 Substanz gaben 12 ccm. N. bei 739 mm. Druck und einer Temperatur von 18°, entsprechend 10,65 % N.

Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

Ausser der ortho- und p-Verbindung des Nitrobenzyliden-p-Chloranilins habe ich schliesslich noch die meta-Verbindung dargestellt. Auch im vorliegenden Falle wurden wiederum berechnete Mengen mit einander gemischt, wobei auch hier gleichfalls die Masse in den flüssigen Zustand überging unter Gelbfärbung, nach kurzer Zeit die ursprünglich weissgelbe Farbe wieder annehmend. Mit Alkohol behandelt und erwärmt, erstarrte beim Erkalten das Reaktionsprodukt zu einer gelben Krystallmasse, welche aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert, das m-Nitrobenzyliden-p-Chloranilin in

schönen gelben Nadeln lieferte. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, Ligroin und Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 82°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

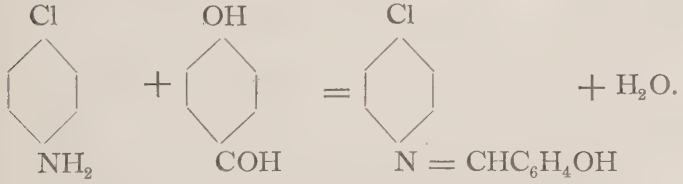
0,1834 Substanz gaben bei 19° und 740 mm. Druck 17 ccm. N, entsprechend 10,95 % N.

p-Oxybenzyliden-p-Chloranilin.

Beim Mischen von p-Oxybenzaldehyd mit p-Chloranilin, beide Körper fein gepulvert, tritt sofort Reaktion ein, welche daran zu erkennen ist, dass die ursprünglich weisse Mischung sogleich gelbliche Färbung annimmt. Erwärmt man nun auf dem Wasserbade, so erhält man eine breiförmige Masse, welche auf Zusatz von Alkohol in Lösung geht. Lässt man erkalten, so scheidet sich das p-Oxybenzyliden-p-Chloranilin in silberglänzenden Blättchen von schwach gelber Farbe aus, die am zweckmässigsten aus Alkohol umkrystallisiert und gereinigt werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 191°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1579 gr. Substanz gaben 0,3928 gr. CO_2 und 0,064 gr. H_2O, entsprechend 67,82 % C. und 4,54 % H.

0,3440 gr. Substanz gaben 19 ccm. N. bei 741 mm. Druck und einer Temperatur von 17° = 6,12 % N.

0,2306 gr. Substanz gaben 0,1324 gr. Ag Cl = 6,0351 gr. Cl = 15,22 % Cl.

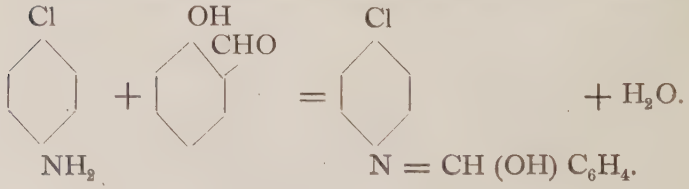
Berechnet für $C_{13}H_{10}NClO$:	Gefunden:
67,38 % C.	67,82 % C.
4,32 % H.	4,54 % H.
6,05 % N.	6,12 % N.
15,37 % Cl.	15,22 % Cl.

o-Oxybenzyliden-p-Chloranilin.

Gleiche Moleküle Salicylaldehyd und p-Chloranilin reagieren sehr leicht unter Wärmeentwickelung aufeinander. Es entsteht, nachdem man die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt hat, eine gelbe resp. orangefarbige Krystallmasse. Aus alkoholischer Lösung erhält man den Körper in glänzenden schuppenförmigen Krystallen, die sich leicht in heissem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Ligroin lösen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1336 gr. Substanz gaben 0,3304 gr. CO_2 und 0,0535 gr. H_2O, entsprechend 67,44 % C und 4,44 % H.

0,1729 gr. Substanz gaben 10 ccm. N. bei einem Druck von 740 mm. und einer Temperatur von 16°, entsprechend 6,59 %.

0,2344 gr. Substanz gaben 0,1411 Ag Cl = 0,0349 Cl = 14,92 % Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NClO$:	Gefunden:
C. = 67,38 %	67,44 % C.
H. = 4,32 %	4,44 % H.
Cl. = 15,34 %	14,92 % Cl.
N. = 6,47 %	6,59 % N.

Condensation mit Cuminol.

Berechnete Mengen Cuminol und p-Chloranilin wurden zusammengegeben. Die Reaktion ging sehr schnell von statten, indem Wärmeentwickelung eintrat, und das Reaktionsprodukt gelbe Färbung annahm. Zur Vollendung der Reaktion erwärmte ich bis eine klare Flüssigkeit resultierte. Es schieden sich nach dem Erkalten citronengelbe Krystalle ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol verblieben fast farblose glänzende Blättchen.

Aus der Mutterlauge, die ich mehrere Tage bei Seite gestellt hatte, schieden sich Krystalle in eigenartiger Form (Briefcouvertsform) ab.

Herr Professor Oebbeke hierselbst hatte die

Liebenswürdigkeit, dieselben zu messen und mir folgende Angaben darüber zukommen zu lassen:

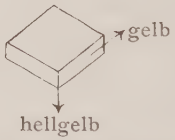
Hellgelbe, durchsichtige, tafelförmige Krystalle für genaue Messungen ungeeignet. Die Flächen gerundet und daher nur Schimmer, keine Bilder gebend. Äusserlich einem rhombischen Prisma mit Basis gleichend: o P ∞ P.

(001) (110)

Auslöschung auf o P in der Richtung der Diagonalen.

Auslöschung auf ∞ P parallel und senkrecht zur Längsrichtung.

Pleochroismus:
parallel c hellgelb
senkrecht c gelb



senkrecht zu o P eine Mittellinie austretend ∞ P: ∞ P im Mittel approximativ $76^0\ 8^1$

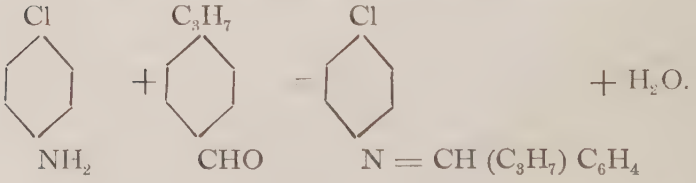
$119^0\ 6^1$

Krystallsystem also wahrscheinlich rhombisch.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle Herrn Professor Oebbeke meinen Dank für seine mir erwiesene Gefälligkeit abzustatten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1440 gr. Substanz gaben 0,3926 gr. CO_2 und 0,0841 gr. H_2O, entsprechend 74,30 % C und 6,45 % H.

0,2793 gr. Substanz gaben 14 ccm. N bei einem Druck von 736 mm. und einer Temperatur von 18°, entsprechend 5,58 % N.

0,2555 gr. Substanz gaben 0,1384 gr. Ag Cl = 0,0342 Cl. = 13,38 %.

Berechnet für $C_{16}H_{16}NCl$:	Gefunden:
C. = 74,57 %	74,30 % C.
H. = 6,21 %	6,45 % H.
N. = 5,44 %	5,58 % N.
Cl. = 13,78 %	13,38 % Cl.

Condensation mit Nitrocuminol.

Um zu ermitteln, ob betreffs der Krystallisationsfähigheit die Nitroverbindung des Cuminol ein gleich günstiges Resultat liefern würde, stellte ich mir den Nitroaldehyd dar. Die Reaktion auf das Chloranilin ging in analoger Weise wie beim Cuminol vor sich.

Der erhaltene Körper löste sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin und bildete fast farblose, sich an der Luft verändernde Krystalle. Auch diese hatte Herr Professor Oebbeke die Güte zu untersuchen:

Längsprismatische Krystalle:

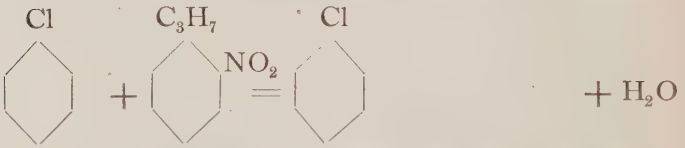
Pleochroismus:

parallel der Längsrichtung hellgelb,
senkrecht » » gelb.

Im gewöhnlichen Licht betrachtet zeigen die Krystalle, von oben gesehen, rötliche Farbe, während sie sonst weingelb erscheinen.

Auslöschung parallel senkrecht. Krystallsystem wahrscheinlich ebenfalls rhombisch.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Der Schmelzpunkt liegt bei 88°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1557 gr. Substanz gaben 0,3610 gr. CO_2 und 0,0712 gr. H_2O, entsprechend 63,26 % C und 5,07 % H.

0,1128 gr. Substanz gaben 9,5 ccm. N. bei einem Druck von 740 mm. und einer Temperatur von 17°, entsprechend 9,48 % N.

0,3476 gr. Substanz gaben 0,1642 gr. Ag Cl = 0,0406 gr. Cl 11,68 % Cl.

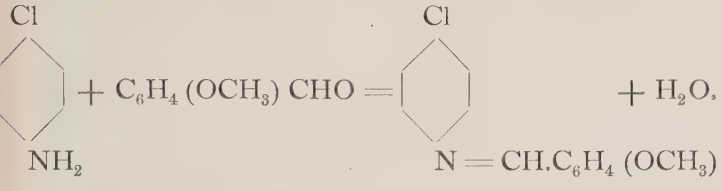
Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2ClO_2$:	Gefunden:
C. = 63,47 %	63,26 % C.
H. = 4,95 %	5,07 % H.
N. = 9,25 %	9,48 % N.
Cl. = 11,41 %	11,68 % Cl.

Einwirkung von Anisaldehyd.

Berechnete Mengen Anisaldehyd und p-Chlorani-

lin wurden in einem Kolben zusammengegeben, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung Reaktion erfolgte. Zur Vollendung des Prozesses wurde erwärmt und erkalten gelassen, wobei das Gemisch zu einer Krystallmasse erstarrte. Mit heissem Alkohol ging die Masse in Lösung und krystallisirte beim Erkalten in schönen gelblichen Blättchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren eine schneeweisse Farbe besassen. Leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform löslich.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Der Schmelzpunkt liegt bei 101 °.

0,1786 gr. Substanz gaben 0,4480 gr. CO_2 und 0,0778 gr. H_2O, entsprechend 68,31 % C und 4,81 % H.

0,2197 gr. Substanz gaben 12 ccm. N bei einem Druck von 740 mm. und einer Temperatur von 18°, entsprechend 6,14 % N.

0,2343 gr. Substanz gaben 0,1375 Ag Cl = 0,0340 gr Cl 14,51 % Cl.

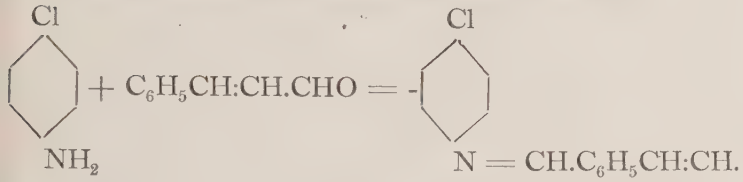
Berechnet für $C_{14}H_{12}OClN$:	Gefunden:
C. = 68,43 %	68,31 % C.
H. = 4,88 %	4,81 % H.
Cl. = 14,46 %	14,51 % Cl.
N. = 5,70 %	6,14 % N.

Einwirkung von Zimmtaldehyd.

Berechnete Mengen Zimmtaldehyd und p-Chloranilin wurden in einem Kolben zusammengemengt. Es trat schon in der Kälte Reaktion ein, was an der teilweisen Lösung des Chloranilins, wobei Erwärmung sowie Änderung der Farbe des Gemisches stattfand, zu erkennen war. Zur Beendigung des Prozesses erwärmte ich auf dem Wasserbade, wobei erst nach längerer Zeit völlige Lösung eintrat. Ich fügte absoluten Alkohol hinzu und setzte zum Erkalten bei Seite. Es schied sich alsdann hierbei das Reaktionsprodukt als gelbgraue, flockige Masse aus, ohne indessen zu krystallisieren. Nach dem Sammeln der Masse auf dem Filter und näherer Untersuchung erwies sich dieselbe als eine unangenehm riechende Substanz von harziger Beschaffenheit, schwer löslich in Alkohol. Ich verfuhr nun in der Weise, dass ich nach dem Zusammenmischen beider Substanzen sofort Alkohol hinzufügte, kurze Zeit bis zur Lösung und Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmte, und nun auskrystallisieren liess. Es resultierten schöne gelbe nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin lösen. Die Thatsache, dass wie angegeben anfänglich keine Krystalle erhalten wurden, sondern nur ein flockiger Niederschlag entstand, ist vermuthlich darauf zurückzuführen, dass, wie die Erfahrung gelehrt hat, Verbindungen mit Zimmtaldehyd im Allgemeinen nur schwer krystallisierende Verbindungen liefern.

Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1763 gr. Substanz gaben 9,5 ccm. N bei einem Druck von 741 mm und einer Temperatur von 18°, entsprechend 6,01 % N.

0,2092 gr. Substanz gaben 0,5746 gr. CO_2 und 0,0963 gr. H_2O, entsprechend 74,90 % C und 5,11 % H.

0,1902 gr. Substanz gaben 0,1112 gr. Ag Cl = 0,0275 gr. Cl = 14,45 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
74,53 % C.	74,90 % C.
4,97 % H.	5,11 % H.
14,70 % Cl.	14,45 % Cl.
5,79 % N	6,01 % N.

Einwirkung von Aldehydsäuren.

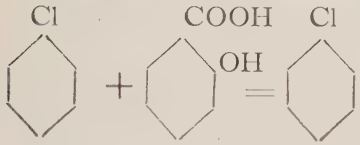
Auf Grund der günstigen Resultate, welche bei der Condensation des p-Chloranilins mit den Aldehyden der aromatischen Reihe, soweit dieselben in vorliegender Arbeit Verwendung fanden, erzielt wurden, war es von Interesse zu erfahren, ob überhaupt und in welcher Weise auch Aldehydsäuren auf das p-Chloranilin einwirkten.

Ich habe mich jedoch damit begnügt, nur die ortho und para Verbindung der Oxybenzaldehydsäure auf das p-Chloranilin einwirken zu lassen. Es ist mir auch gelungen, mit den erwähnten Säuren Condensationsprodukte des p-Cloranilins zu erhalten. Zum Zweck der Darstellung der Paraldehydosalicylsäure und der Orthoaldehydosalicylsäure verfuhr ich nach der bekannten Tiemann-Reimer'schen Reaktion.

Gleiche Moleküle Chloranilin und Paraldehydosalicylsäure wurden zusammengebracht. Es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaktion ein, welche sich durch Farbenveränderung zu erkennen gab. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade erhielt ich ein rotbraunes Pulver, welches sich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln sehr schwer löste. Um das gewünschte Reaktionsprodukt in zweckentsprechender Form umzukrystallisieren, empfahl sich eine Mischung von Benzol und Alkohol. Ich erhielt hierbei freilich nicht wohlausgebildete Krystalle, immerhin fiel ein Körper von krystallinischer Struktur aus diesem so combinierten Lösungsmittel aus. Mehrfach vorgenommene Analysen lieferten stets ungenaue Resultate. Es konnte daher der Körper nicht in nötiger Reinheit vorliegen, und versuchte ich durch wiederholtes Umkrystallisieren den Körper als ein reines Produkt zu erhalten, was mir indessen nicht gelang. Ich schlug daher zum Zweck seiner Darstellung ein anderes Verfahren ein, wobei ich besseren Erfolg zu verzeichnen hatte. Hierbei verfuhr

ich in nachstehender Weise. Gleiche Moleküle wurden, wie vorstehend angegeben, behandelt, jedoch mit dem Unterschiede, dass ich die Erwärmung bei einer konstanten Temperatur von 120° im Oelbade vornahm. Das erhaltene Produkt wurde wiederum aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisiert und bildete so eine mikrokrystallinische Substanz von gelbroter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bis 263°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Wie aus obigem Schema ersichtlich, tritt bei der Einwirkung von Paraldehydosalicylsäure auf p-Chloranilin die Carboxylgruppe nicht in Reaktion. Die Analyse bestätigte dieses, indem dieselbe folgende Werte lieferte:

0,1277 gr. Substanz gaben 0,2868 gr. CO_2 und 0,0471 gr. H_2O, entsprechend 61,23 % C und 4,22 % H.

0,3110 gr. Substanz gaben 15,5 ccm. N bei 740 mm. Druck und einer Temperatur von 19°, entspricht 5,46 % N.

0,2185 gr. Substanz gaben 0,1147 gr. Ag Cl = 0,0276 gr. Cl 12,63 % Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{10}ClNO$:	Gefunden:
60,95 % C.	61,23 % C.
3,63 % H.	4,22 % H.

12,89 % Cl.	12,63 % Cl.
5,08 % N.	5,46 % N.

Einwirkung der Orthoaldehydosalicylsäure.

Die Darstellung des Condensationsproduktes der Orthoaldehydosalicylsäure mit p-Chloranilin ist derjenigen der p-Säure völlig analog, wobei jedoch das Erwärmen des Reaktionsgemisches im Oelbade nicht erforderlich ist, wie denn überhaupt im vorliegenden Falle die Reaktion leichter von statten geht. Es stellte sich heraus, dass das Reaktionsprodukt kaum krystallisationsfähig erscheint, wenn man die Componenten in fester Form aufeinander wirken lässt. Löst man dagegen beide Körper für sich in Alkohol und mischt die warmen Lösungen derselben miteinander, so krystallisiert der Körper in schönen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 236°.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,2470 gr. Substanz gaben 12 ccm. N bei 739 mm Druck und einer Temperatur von 18°, entspricht 5,42 % N.

Benzyl-p-Chloranilin.

Lässt man berechnete Mengen Benzylchlorid und p-Chloranilin auf einander einwirken, so tritt beim Erwärmen sehr bald Lösung ein, worauf beim Erkalten ein weisser Krystallbrei erhalten wird. Mit wenig Alkohol aufgenommen und erwärmt, resultiert nach dem Erkalten das Benzyl-p-Chloranilin als ein Körper von

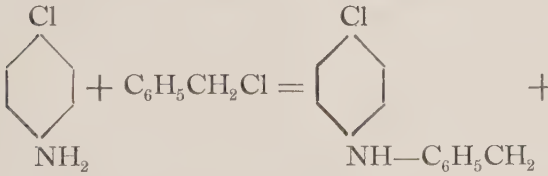
weissen, verfilzten Nadeln, die sogleich auf das Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen und auf dem Thonteller über H_2SO_4 getrocknet werden müssen.

Es ist aus dem Grunde ein schnelles Trocknen erforderlich, weil die Krystalle an der Luft eine Veränderung erleiden, indem dieselben sehr bald eine braunrote bis schwarze Färbung annehmen, welch letztere selbst nach Abwaschen mit reichlich Alkohol nicht zu beseitigen ist. Im gelösten Zustande wird der Körper bei weitem schneller zersetzt, als in fester Form.

Aus concentrierter Lösung krystallisiert der Körper in weissen Nadeln, aus verdünnter Lösung in schönen, säulenförmigen Prismen, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform löslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 194°.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1463 gr. Substanz gaben 0,3840 CO_2 und 0,0762 H_2O, entsprechend 71,55 % C und 5,75 % H.

0,1502 gr. Substanz gaben 8 ccm. N. bei einem Druck von 743 mm. und einer Temperatur von 17°, entsprechend 6,03 % N.

0,2554 gr. Substanz gaben 0,1621 gr. Ag Cl = 0,0414 gr. Cl = 16,25 % Cl.

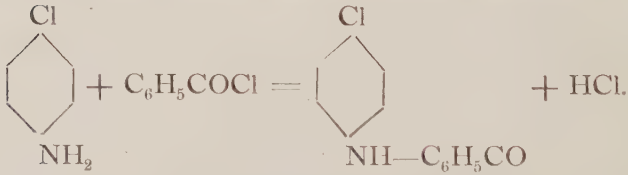
Berechnet für $C_{13}H_{12}NCl$:	Gefunden:
C. = 71,92 %	71,55 % C.
H. = 5,51 %	5,75 % H.
N. = 6,44 %	6,03 % N.
Cl. = 16,32 %	16,25 % Cl.

Benzoyl-p-Chloranilin.

Lässt man äquivalente Mengen Benzoylchlorid und p-Chloranilin aufeinander einwirken, so tritt Erwärmung ein und das Gemisch erstarrt zu einem weissen Krystallmagma, welches beim Erwärmen unter Verlust von HCl in eine trockene, käsige Masse übergeht. Mit Alkohol aufgenommen, erhält man das Benzoyl-p-Chloranilin in schönen, weissen Nadeln. Der Körper zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in allen bekannteren Lösungsmitteln aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 193°.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung:



Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2009 gr. Substanz gaben 0,4985 CO_2 und 0,0808 H_2O, entsprechend 67,59 % C und 4,43 % H.

0,2780 gr. Substanz gaben 15,5 ccm. N. bei einem Druck von 739 mm. und einer Temperatur von 19°, entsprechend 6,22 % N.

0,2861 gr. Substanz gaben 0,1765 Ag Cl = 0,0437 gr. Cl = 15,27 % Cl.

Berechnet für $C_{13}H_{10}ClNO$:	Gefunden:
C. = 67,38 %	67,59 % C.
H. = 4,32 %	4,43 % H.
N. = 6,04 %	6,22 % N.
Cl. = 15,34 %	15,27 % Cl.

Condensation mit Traubenzucker.

Das p-Chloranilin condensiert sich auch mit wasserfreiem Traubenzucker. Äquivalente Mengen Traubenzucker und Chloranilin werden im Mörser fein zerrieben und in einen Kolben gebracht. Erwärmt man dann das Gemenge auf dem Wasserbade, so findet Reaktion unter Flüssigwerden statt. Es bildet sich eine trübe Flüssigkeit, die erst nach längerem Erwärmen klar wird; beim Erkalten bleibt sodann eine weissgelbe krystallinische Masse zurück. Mit Alkohol aufgenommen, geht letztere beim Erwärmen in Lösung, dabei eine gelbliche Färbung annehmend. Durch Filtration wird eine farblose Lösung erzielt und aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt in weissen, strahlig krystallinischen Nadeln erhalten, die concentrisch um den Mittelpunkt gruppiert sind.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei einer angestellten Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_5NCl$:	Gefunden:
4,83 % N.	4,42 % N.

0,1268 gr. Substanz lieferten nämlich 5 ccm. N. bei einem Druck von 739 mm. und einer Temperatur von 18°, entspricht 4,42 % N.

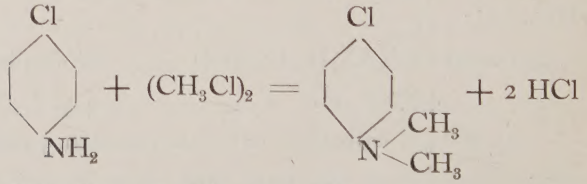
Dimethyl-p-Chloranilin.

In das p-Chloranilin lassen sich leicht Methylgruppen einführen. So stellte ich mir die Dimethylverbindung dar und verfuhr in nachstehender Weise. Ich liess Methylchlorid auf p-Chloranilin einwirken, indem ich salzsaures Chloranilin und die zweifache berechnete Menge Methylalkohol im geschlossenen Rohre 10 Stunden lang bei 180° erhitzte.

Das erhaltene Reaktionsprodukt war dickflüssig und von violettroter Farbe. Zur Isolierung des Dimethyl-p-Chloranilins wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Es destillierte eine ölige Flüssigkeit über, welche nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse von nicht unangenehmem Geruch erstarrte. Dieselbe wurde auf einem Filter gesammelt, durch kräftiges Pressen zwischen Fliesspapier von anhaftendem Oel befreit und teils aus Aether, teils aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten weisse glänzende Blättchen, die sich fettig anfühlten und schon in der Handwärme schmelzen.

Das Dimethyl-p-Chloranilin löst sich leicht in Aether, absolutem Alkohol, Benzol und Ligroin.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Der Schmelzpunkt liegt bei 38°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1964 gr. Substanz gaben 0,4449 gr. CO_2 und 0,0170 gr. H_2O, entsprechend 61,76 % C und 6,62 % H.

0,2792 gr. Substanz gaben 23,5 ccm. N. bei einem Druck von 739 mm. und einer Temperatur von 22°, entsprechend 9,24 N.

Berechnet für $C_8H_{10}ClN$:	Gefunden:
C. = 61,73 %	61,76 % C.
H. = 6,43 %	6,62 % H.
N. = 9,00 %	9,24 % N.

Aus dem Dimethyl-p-Chloranilin stellte ich mir die Platin- und Golddoppelverbindung dar.

Dimethyl-p-Chloranilin wurde in sehr verdünnter und möglichst wenig Salzsäure gelöst und hierzu eine alkoholische Lösung von $PtCl_4$ im Überschuss gegeben. Es schied sich eine gelbe Krystallmasse ab, die aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert in grossen gelben Nadeln erhalten wurde.

Der Schmelzpunkt liegt bei 181°.

0,1827 gr. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0490 gr. Pt = 26,82 % Pt.

Berechnet für $(C_8H_{10}ClN.\ HCl)_2.\ PtCl_4$:	Gefunden:
26,97 % Pt.	26,82 % Pt.

In gleicher Weise lässt sich das Golddoppelsalz darstellen, indem eine möglichst concentrierte Lösung von Dimethyl-p-Chloranilin in verdünnter Salzsäure zu einer concentrierten wässerigen Lösung von Goldchlorid gegeben wird. Die gewünschte Doppelverbindung scheidet sich in goldgelben derben Nadeln aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 128°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2046 gr. Substanz gaben nach dem Glühen 0,0807 gr. Au = 39,72 % Au.

Berechnet für ($C_8H_{10}Cl$ N. HCl). Au Cl_3:	Gefunden:
39,72 % Au.	39,44 % Au.

Einen Teil des nach vorstehender Methode erhaltenen Dimethyl-p-Chloranilins löste ich in verdünnter Schwefelsäure und liess Natriumnitrit einwirken. Nach einigem Stehen hatten sich rote Krystalle abgeschieden. Dieselben gaben die Liebermann'sche Reaktion nicht. Es lag demnach nicht eine Nitrosoverbindung, sondern ein Nitrokörper vor. Der so erhaltene Körper, welcher die Formel C_6 H_3 (NO_2) Cl $(CH_3)_2$ besitzt, löst sich leicht im Alkohol und ist identisch mit dem von Koch[1]) auf anderem Wege dargestellten Dimethylnitro-p-Chloranilin.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei einer angestellten Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

Berechnet für $C_8H_9Cl N_2O_2$:	Gefunden:
13,96 % N.	13,66 % N.

0,1845 gr. Substanz lieferten nämlich 22,5 ccm. N. bei einem Druck von 740 mm. und einer Temperatur von 18°, entspricht 13,66 % N.

---

[1]) B. 20. 2460.